

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-148953

(43)Date of publication of application : 27.05.1994

---

(51)Int.Cl. G03G 9/13

---

(21)Application number : 04-298581 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 09.11.1992 (72)Inventor : YANAGIDA YASUO  
SAITO MIYUKI  
OGURA KATSUYUKI

---

### (54) MANUFACTURE OF LIQUID DEVELOPER

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To reduce number of the manufacturing processes and simultaneously to enable the manufacture with a high productivity by polymerizing a soluble vinyl monomer in a solvent constituting an insoluble copolymer in a specific solvent solution.

CONSTITUTION: Aliphatic hydrocarbons solvent is used as a reaction medium at the time of manufacturing a liquid developer. The aliphatic hydrocarbons solvent may be hexane, pentane, etc., for example, and may be various kinds of electrically insulatable carrier liquid and the like. In this solvent, a soluble vinyl polymer is dissolved and polymerized in a coloring dispersant liquid, in which a colorant is dispersed, thereby being insoluble in this solvent. Then, soluble vinyl monomer is polymerized in this solvent. This vinyl copolymer is a dispersing agent for effectively controlling the particle size and particle size distribution of the toner within a desired range and consists essentially of (meta) acrylate having an alcohol residual group of 8 to 24C. Further, if necessary, a (meta) acrylic copolymer, which is a copolymer with a vinyl monomer component being copolymerizable with others and is soluble in this solvent, is used appropriately.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11) 特許出願公開番号

特開平6-148953

(43) 公開日 平成6年(1994)5月27日

(51) Int. C.I.<sup>5</sup>

G 03 G 9/13

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 G 9/12 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 2

(全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平4-298581

(22) 出願日

平成4年(1992)11月9日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 柳田 泰夫

埼玉県浦和市本太5-1-15

(72) 発明者 斎藤 みゆき

埼玉県上尾市五番町22-15-A-201

(72) 発明者 小倉 克之

埼玉県浦和市文藏4-25-10-201

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】液体現像剤の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 着色剤を分散し、かつ、脂肪族炭化水素系溶媒に可溶性のビニル重合体を溶解した前記溶媒溶液中で、前記溶媒に不溶性の共重合体を構成する前記溶媒に可溶性のビニルモノマーを重合させる液体現像剤の製造方法。

【効果】 本発明の液体現像剤の製造方法によれば、従来のような粉碎、混練工程を必要とせずに一様に帶電し、分散安定性に優れた液体現像剤を提供することができる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤を分散し、かつ、脂肪族炭化水素系溶媒に可溶性のビニル重合体を溶解した前記溶媒溶液中で、前記溶媒に不溶性の共重合体を構成する前記溶媒に可溶性のビニルモノマーを重合させることを特徴とする液体現像剤の製造方法。

【請求項2】 脂肪族炭化水素溶媒に可溶性のビニル重合体と前記溶媒に可溶性のビニルモノマー組成物との使用割合が重量比で20:80~90:10の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の液体現像剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための液体現像剤の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、液体現像剤の代表的な製造方法は、脂肪族炭化水素系溶媒と着色剤、定着剤及び分散剤、さらに必要に応じて種々の添加剤を添加した混合物をポールミルやアトライター等で微粉碎することにより製造される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような、従来の液体現像剤の製造方法では分散剤や定着剤を別途に製造した原料を使用して、更にポールミル等で微粉碎するために工程数が多くなるという問題があった。

【0004】 本発明が解決しようとする課題は、製造工程数を少なくし、しかも生産性の良い液体現像剤の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するために、着色剤を分散し、かつ、脂肪族炭化水素系溶媒に可溶性のビニル重合体を溶解した前記溶媒溶液中で、前記溶媒に不溶性の共重合体を構成する前記溶媒に可溶性のビニルモノマーを重合させることを特徴とする液体現像剤の製造方法を提供する。

## 【0006】 以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0007】 本発明では、脂肪族炭化水素系溶剤を液体現像剤を製造する際の反応媒体として用いる。脂肪族炭化水素系溶剤としては、例えば、ヘキサン、ペンタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカンの他、エクソン化学社から「アイソパーG」、「アイソパーH」、「アイソパーK」、「アイソパーL」、「アイソパーM」等の商品名の下に販売されている68~250°Cの温度範囲に沸点を有し、且つ10Ω·cm以上の体積比抵抗と3以下の誘電率を有する各種電気絶縁性担体液等が挙げられる。特に沸点が100~200°Cの範囲にある溶媒、例えば、「アイソパーG」、「アイソパーH」が好ましい。

【0008】 本発明の液体現像剤の製造方法は、前記溶媒に可溶性のビニル重合体を溶解し、着色剤を分散させた前記着色分散剤液中で重合すると前記溶媒に不溶となる前記溶媒に可溶性のビニルモノマーを重合させる点に特徴を有する。

【0009】 前記溶媒に可溶性のビニル重合体は、本発明のトナーの粒径及び粒径分布を効率よく所望の範囲にコントロールするための分散剤であり、炭素原子数8~24のアルコール残基を有する(メタ)アクリレート

10 (以下、第1モノマー成分という。)を主成分とし、更に必要に応じて他の共重合可能なビニルモノマー成分(以下、第2モノマー成分という。)との共重合体の、前記溶媒に可溶性の(メタ)アクリル共重合体が好適に使用できる。

【0010】 前記第1モノマー成分の使用割合は、45~100重量%の範囲が好ましく、45重量%未満になると前記溶媒に対する溶解性が悪くなるため着色剤と定着剤から成る着色粒子が凝集する傾向になるので好ましくない。

20 【0011】 第1モノマー成分としては、例えば、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0012】 第2モノマー成分としては、例えば、ステレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンの如き芳香族ビニルモノマー；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロピル(メタ)アクリレート、イソブロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチル(メタ)アクリレートの如きアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレートの如き脂環族(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレートの如き芳香族(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの如き水酸基含有ビニルモノマー；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマール酸の如きカルボキシル基含有ビニルモノマー；(メタ)アクリロキシエチルホスフェートの如きリン酸基含有ビニルモノマー；p-スルホンスチレン、スルホエチルアクリル

30 アミドの如きスルホン酸基含有ビニルモノマー；2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジブロモプロピル(メタ)アクリレートの如きハロゲン原子含有ビニルモノマー；グリシル(メタ)アクリレートの如きエボキシ基含有ビニルモノマー；2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレートの如きエーテル基含有ビニルモノマー；(メタ)アクリロニトリルの如きニトリル基含有ビニルモノマー；ビニルメチルケトン、ビニルイソプロペ

40 リルケトンの如きケトン基含有ビニルモノマー；ジメチ

50 ニルケトンの如きケトン基含有ビニルモノマー；ジメチ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノメチルスチレン、N-ビニルルイミダゾール、1-ビニルピロール、2-ビニルキノリン、4-ビニルビリジン、N-ビニル-2-ビロリドン、N-ビニルピペリドンの如き塩基性窒素原子又はアミド基含有ビニルモノマー等を使用することができる。

【0013】また、架橋剤を上記ビニルモノマーに対して0.1~2重量%の範囲で使用してもよい。架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、エチレンゲリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレンゲリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンゲリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンゲリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレンゲリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンゲリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルゲリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンゲリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンゲリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンゲリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0014】前記溶剤に可溶性のビニル重合体の製造方法としては、前記溶媒の中で第1モノマー成分及び更に必要に応じて第2モノマー成分を公知の重合触媒の存在下に重合反応を行う方法が挙げられる。

【0015】重合触媒としては、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ベンゾイルバーオキサイド、ジブチルバーオキサイド、ブチルバーオキシベンゾエート等が挙げられ、その使用量はビニルモノマー成分の0.1~10.0重量%が好ましい。

【0016】斯くして製造されるビニル重合体は、-30℃~50℃の温度範囲で前記溶媒に可溶性である。

【0017】本発明で用いられる着色剤としては、特に制限がなく、従来公知の各種染料及び/又は顔料を使用することができ、例えば、カーボンブラック、スピリットブラック、アニリンブラック、オイルブラック、ニグロシン、ウールブラック、ブルーブラックE、アルカリブルー、フタロシアニンブルー、オイルブルー、アシッドブルー、ジアニジンブルー、ピクトリアブルー、メチレンブルー、クリソイジン、スータンバイオレット、クリスタルバイオレット、オイルバイオレット、メチルバイオレット、フタロシアニングリーン、アシッドブラックグリーン、マラカイトグリーン、サフラニン、ブリリアントカーミン6B、ローダミン6Gレーキ、ファーストレッド、オイルレッド、コンゴーレッド、オーラミン、ローダミンBレーキ、バリウムレッド2B、カルシウムレッド2B、ストロンチウムレッド、マンガンレッド

ド2B、バリウムソールレッド、カルシウムレッド52、レーキレッドC、ホルマルーンL-58、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントスカーレットG、キナクリドンマゼンタ、ビスマルクブラウン、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、ファーストイエローG、ファーストイエロー10G、ジスアゾイエローAAA、ジスアゾイエローAAMX、ジスアゾイエローAAOT、ジスアゾイエローAAOA；カヤセットイエローA-G、カヤセットレッドB、カヤセットブルーFR、カヤセロンイエローE-5G、カヤセロンイエローE-3GL、カヤセロンイエローE-HGL、カヤセロンレッドE-GL、カヤセロンレッドE-BF、カヤセロンレッドE-2BL、カヤセロンブルーE-2BL、カヤセロンブルーE-BR、カヤセロンブルーE-BG、カヤセロンブルーE-5G、カヤセロントルキーズブルーE-GL、カヤセロンネイビーブルーE-EX、カヤセロンブラックE-EX(以上、日本化薬社製)；スミカロンブリリアントフラビンS-10G、スミカロンイエローSE-5G、スミカロンイエローSE-3GL Conc、スミカロンイエローSE-RPD、スミカロンイエローE-RPD、スミカロンイエローS-R、スミカロンイエローS-RPD、スミカロンオレンジSE-RPD、スミカロンオレンジS-R、スミカロンレッドE-3BR、スミカロンレッドS-BDF、スミカロンレッドE-RPD、スミカロンレッドE-FBL、スミカロンレッドS-BLF、スミカロンレッドS-RPD、スミカロンレッドS-BF、スミカロンブルーS-3RF、スミカロンブルーE-GRL、スミカロンブルーSE-RF、スミカロンブルーE-R、スミカロンブルーE-BL、スミカロンブルーE-FBL、スミカロンブルーE-RPD、スミカロンブルーS-BG、スミカロンブルーSE-RPD、スミカロンブラックS-BL、スミカロンブラックE-B(N)(以上、住友化学社製)等が挙げられる。

【0018】また、電荷制御剤を着色剤と併用することもでき、プラス帯電用としては、例えば、ニグロシン染料等の電子供与性色素や金属石鹼等が挙げられ、マイナス帯電用としては、例えば、含クロム染料等の電子受容性有機錯体やドテシルベンゼンスルホン酸金属塩等が挙げられる。

【0019】また、定着補助剤としてワックス類を併用してもよく、熱ロール定着時の離型性をよくする目的で、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス等を併用することもできる。

【0020】本発明の前記溶媒に不溶性の着色粒子の製造方法は、前記溶媒に不溶性のビニル重合体を構成するビニルモノマー成分として、第2モノマー成分と、必要に応じて第1モノマー成分とを前記溶媒中で、前記溶媒に可溶性のビニル重合体、前記着色剤及び前記重合触媒

THIS PAGE BLANK (USPTO)

の存在下に50~120℃で重合させることによって製造することができる。

【0021】本発明の前記溶媒に不溶性の着色粒子を製造する際の各成分の使用割合は、前記溶媒に不溶性のビニル重合体を構成するビニルモノマー成分10~80重量%に対して、前記溶剤30~400重量%、前記溶媒に可溶性のビニル重合体90~20重量%、前記着色剤20~200重量%、前記重合触媒0.1~10重量%の範囲が各々好ましい。

【0022】また、必要に応じて、着色粒子の分散をよくするために、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ソルビタンモノオレート、「メガファックF-178A」(大日本インキ工業(株)製)等の前記溶媒に可溶性の界面活性剤を使用することができる。

【0023】このようにして得られたトナーは、平均粒径が0.1~3μmの粒径で、そのまま液体現像剤として使用することもでき、更に、他の添加剤を混合して使用してもよい。

#### 【0024】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、「部」及び「%」は各々『重量部』及び『重量%』を表わす。

#### 【0025】(可溶性重合体の製造)

(合成例1) 2-エチルヘキシルメタクリレート80部、メチルメタクリレート20部、アゾビスイソブチロニトリル1部及び「アイソパーG」(エクソン化学社の電気絶縁性担体液)100部をフラスコに仕込み、80℃で8時間重合させて、不揮発分49.8%の溶媒に可溶性のビニル重合体を得た。

【0026】(合成例2) ラウリルメタクリレート70部、エチルメタクリレート25部、ジエチルアミノエチルメタクリレート5部、ベンゾイルパーオキサイド1部及び「アイソパーH」(エクソン化学社の電気絶縁性担体液)100部をフラスコに仕込み、90℃で8時間反応させて、不揮発分49.3%の溶媒に可溶性のビニル重合体を得た。

【0027】(合成例3) ラウリルメタクリレート70部、エチルメタクリレート27部、メタクリル酸3部、ベンゾイルパーオキサイド1部及び「アイソパーH」150部をフラスコに仕込み、90℃で8時間反応させて、不揮発分39.2%の溶媒に可溶性のビニル重合体を得た。

#### 【0028】(液体現像剤の製造)

(実施例1) 合成例1で得たビニル重合体60部、カーボンブラック10部、酢酸ビニルモノマー50部、N-ビニルピロリドン10部、ベンゾイルパーオキサイド1.5部及び「アイソパーG」70部をフラスコに仕込み、90℃で16時間反応させることにより、平均粒径

0.9μmの黒色樹脂分散液(A)が得られた。

【0029】この黒色樹脂分散液(A)を取り出して不揮発分が15%になるように「アイソパーG」で希釈してコンクトナーを得た。更にこの中にナフテン酸コバルト(不揮発分50%アイソパー溶液)を2部添加し、ホモミキサーを用いて攪拌した。こうして得たコンクトナー100部に対して「アイソパーG」を1000部加えて現像剤を製造した。この現像剤は、一様に正に帯電したものであった。

10 【0030】次に、松下電送社製静電プロッター「EP-101」を用いて、静電記録紙上に静電潜像を形成し、上記液体現像剤で現像したところ、画像濃度が0.9で画像流れのない画像が得られた。

【0031】(実施例2) 実施例1において、合成例1で得たビニル重合体に代えて、合成例2で得たビニル重合体80部を使用した以外は実施例1と同様にして、平均粒径が0.7μmの黒色樹脂分散液(B)が得られた。

20 【0032】この黒色樹脂分散液(B)を取り出して不揮発分が15%になるように「アイソパーG」で希釈してコンクトナーを得た。更にこの中にオクチル酸ジルコニウム(不揮発分50%アイソパー溶液)を3部添加し、ホモミキサーを用いて攪拌した。このコンクトナーを用いて実施例1と同様に現像剤に希釈して試験した結果、一様に正帯電し、分散安定性の良好な液体現像剤であった。

30 【0033】(実施例3) 実施例1において、合成例1で得たビニル重合体に代えて、合成例3で得たビニル重合体100部を使用した以外は実施例1と同様にして、平均粒径が0.5μmの黒色樹脂分散液(C)が得られた。

【0034】この黒色樹脂分散液(C)を取り出して、不揮発分が15%になるように「アイソパーG」で希釈してコンクトナーを得た。更にこの中にドデシルベンゼンスルホン酸Ca塩のアイソパー分散液(不揮発分30%)を3部添加し、ホモミキサーを用いて攪拌した。このコンクトナーを用いて、実施例1と同様に現像剤に希釈して試験した結果、分散安定性の良好な負に帯電した液体現像剤であった。

40 【0035】(実施例4) 実施例1において、カーボンブラックに代えて「ファーストゲンブルーGNPT」(大日本インキ化学工業(株)製)20部を使用した以外は実施例1と同様にして、平均粒径が1.2μmの青色樹脂分散液が得られた。

【0036】この青色樹脂分散液について、実施例1と同様に試験した結果、再分散性の良好な液体現像剤であった。

【0037】(実施例5) 実施例1において、カーボンブラックに代えて「ブリリアントカーミン6B233」(大日本インキ化学工業(株)製)40部を使用した以外

THIS PAGE BLANK (USPTO)

は実施例 1 と同様にして、平均粒径が  $1.7 \mu\text{m}$  の赤色樹脂分散液が得られた。

【0038】この赤色樹脂分散液について、実施例 1 と同様に試験した結果、再分散性の良好な液体現像剤であった。

【0039】(実施例 6) 実施例 1 において、カーボンブラックに代えて「シムラファーストイエロー-GF コンク」(大日本インキ化学工業(株)製) 80 部を使用した以外は実施例 1 と同様にして、平均粒径が  $2.1 \mu\text{m}$  の黄色樹脂分散液が得られた。

【0040】この黄色樹脂分散液を取り出して、不揮発分が 15% になるように「アイソパー G」で希釈してコンクトナーを得た。更にこの中にナフテン酸ジルコニウム(不揮発分 50% アイソパー溶液)を 3 部添加し、ホモミキサーを用いて攪拌した。このコンクトナーを用いて実施例 1 と同様に現像剤に希釈して試験した結果、再分散性の良好な液体現像剤であった。

【0041】(比較例 1) 実施例 1 において、合成例 1 で得たビニル重合体の量を 20 部とした以外は実施例 1 と同様にして現像剤を製造したところ平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  で分散安定性の悪いものであった。

【0042】(比較例 2) 実施例 1 において、合成例 1 で得たビニル重合体の量を 190 部、カーボンブラック 1 部、酢酸ビニルモノマー 3 部、N-ビニルピロリドン 1 部、アゾビスイソブチロニトリル 0.5 部及び「アイソパー G」5 部に代えて実施例 1 と同様にして現像剤を 10 製造したところ平均粒径は  $0.15 \mu\text{m}$  であったが実施例 1 の画像と比較して、セロテープ剥離試験でほとんどの画像がテープに付着した。

【0043】

【発明の効果】本発明の液体現像剤の製造方法によれば、従来のような粉碎、混練工程を必要とせずに一様に帯電し、分散安定性に優れた液体現像剤を提供することができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)